



Prot. int. UFVG2006/046

**Rapporto sulle misure di Mercurio effettuate sull'Etna nel periodo
Novembre 2005 – Marzo 2006 e loro raffronto con altri parametri geochimici**

Salvatore Giammanco, Tommaso Caltabiano, Michael Burton, Domenico Condarelli

Introduzione

Il mercurio è un metallo in traccia altamente volatile che, sebbene presente solo in traccia nella troposfera, tende ad accumularsi nei processi biologici che seguono la sua deposizione. Il suo lungo tempo di residenza in atmosfera (circa 1 anno) combinato con la sua elevata tossicità, rendono tale elemento di primaria importanza per l'impatto ambientale, soprattutto nelle aree di maggiore emissione.

Le emissioni di mercurio da aree vulcaniche attive sono considerate una delle principali sorgenti di mercurio verso l'atmosfera terrestre, insieme con le emissioni antropogeniche legate all'attività mineraria per l'estrazione del cinabro. L'entità del contributo vulcanico a scala regionale e globale rimane tuttavia altamente incerto. Le emissioni vulcaniche possono essere ricche in mercurio elementare gassoso (Hg^0), mercurio gassoso reattivo (Hg^{II}) presente soprattutto come solfuro ed altre forme di mercurio che devono essere ancora determinate (Symonds et al., 1992; Nicholson, 1993; Barnes & Seward, 1997). L'Etna rappresenta una delle maggiori sorgenti potenzialmente in grado di fornire grandi quantità di Hg in atmosfera, grazie alle sue notevoli emissioni gassose dal plume craterico e dai fianchi (e.g., Ferrara et al., 2000).

A partire dalla metà di Novembre 2005 si è reso disponibile un analizzatore portatile della concentrazione di mercurio in fase gassosa Lumex RA-915+ (Figura 1), in visione temporanea grazie all'accordo tra il distributore per l'Italia (Loccioni srl, Ancona) e la sezione di Catania dell'INGV ottenuto su interessamento personale di M. Burton.

L'analizzatore si basa sul principio della spettrometria differenziale Zeeman di assorbimento atomico, ed utilizza la modulazione ad alta frequenza della polarizzazione della luce. Lo strumento è in grado di misurare concentrazioni di Hg in aria o in fase gassosa da 0 a 20.000 ng m^{-3} nella modalità a cella multi-percorso (limite di rilevabilità = 2 ng m^{-3}), oppure da 500 a 200.000 ng m^{-3} nella modalità a cella singolo-percorso (limite di rilevabilità = 500 ng m^{-3}). La misura viene effettuata mediante aspirazione del campione di aria o di gas all'interno dello strumento attraverso un tubo che, nel caso di gas del suolo o gorgogliante in acqua, viene opportunamente collegato, rispettivamente, ad una sonda inserita nel suolo o ad un imbuto posto sul punto di campionamento.

Nel corso degli ultimi due mesi lo strumento è stato utilizzato sull'Etna per misure di Hg nell'aria in varie zone del vulcano, in gas del suolo emessi in due siti ubicati presso Santa Venerina e presso Paternò, in gas fumarolici presso la Torre del Filosofo

e in gas gorgoglianti emessi dalle polle d'acqua delle Salinelle dello Stadio di Paternò. Purtroppo, le spesso avverse condizioni meteorologiche che hanno caratterizzato questo periodo, hanno impedito un più esteso utilizzo dell'analizzatore, così come era stato inizialmente preventivato.

Risultati

Misure in atmosfera

Le molte misure di Hg effettuate in atmosfera ad altezza uomo in vari siti attorno al vulcano hanno fornito un background molto stabile e compreso tra 1 e 4 ng m⁻³. Nei giorni 6 e 7 Dicembre 2005 si sono effettuate misure combinate di Hg e SO₂ lungo traverse perpendicolari alla direzione del plume etneo, come da procedura ormai consolidata per effettuare misure di flusso di SO₂ con metodologia COSPEC (Caltabiano et al., 1994). L'obiettivo è stato quello di verificare la contemporanea presenza di questi due gas nel plume vulcanico. Infatti, durante misure di Hg effettuate in aria con procedura analoga (ossia con lo strumento montato su autovettura e posto in registrazione continua del contenuto di Hg presente nell'aria aspirata a livello del tetto dell'auto mentre questa era in movimento al di sotto del plume) nel corso del 2004 da un gruppo di lavoro dello Jozif Stefan Institute di Lubiana (Slovenia) (Kotnik e Giammanco, 2006) si erano riscontrati valori fino a 30 ng m⁻³ ad una distanza di circa 15 km dai crateri sommitali e con il plume posto a circa 1000 m al di sopra della vettura.

I risultati ottenuti (Figura 2) non hanno indicato variazioni significative del tenore di Hg in aria durante il percorso effettuato, presumibilmente a causa dell'elevata quota alla quale il plume era ubicato (circa 2000 m al di sopra del percorso di misura). Tale risultato ha mostrato il limite nell'uso di tale strumentazione per misure in aria, restringendone l'utilizzo ai casi in cui il plume (o altra fonte di inquinamento ambientale da Hg) sia molto basso e nel caso ideale possa essere attraversato dalla vettura o dall'operatore. Una misura con mezzo aereo che attraversa la porzione più bassa in quota del plume vulcanico, potrebbe fornire preziose indicazioni in tal senso.

Misure in gas gorgoglianti

La presenza di mercurio nelle acque di falda etnee è stata riscontrata in passato soprattutto in relazione alla presenza di altri elementi tipicamente associati a regimi idrotermali, anche se deboli, e/o durante fasi di incremento dell'attività vulcanica dell'Etna (Giammanco et al., 1998; Giammanco et al., 2000).

Agli inizi di Gennaio 2006 sono state effettuate alcune misure di concentrazione di Hg nei gas gorgoglianti nelle polle d'acqua più o meno termalizzata emessa alle Salinelle dello Stadio di Paternò e in quelle del Vallone Salato o di S.Biagio, sempre in prossimità di Paternò. Le temperature delle acque emesse variavano da 14 °C al Vallone Salato fino a 40 °C nelle nuove polle apertesesi presso lo Stadio di Paternò ai primi di Dicembre 2005. Le misure di Hg sono state effettuate ponendo un imbuto invertito sopra le emissioni gassose in acqua e prelevando aliquote di gas con una siringa da 100 cc collegata con l'ingresso dello spettrometro Lumex mediante rubinetto a tre vie. Il gas prelevato è stato ripetutamente iniettato in modo statico

dentro la cella di lettura dello spettrometro e l'incremento di valori di concentrazione è stato annotato. L'operazione è stata ripetuta fino a che la concentrazione di Hg letta sul display dello strumento ha raggiunto un valore pressoché costante (Figura 3). I valori finali così ottenuti sono stati plottati contro i rispettivi valori di temperatura dell'acqua, ottenendo il grafico di Figura 4. Da tale grafico si evince la buona correlazione tra i due parametri, il che conferma l'elevata mobilità del Hg nei fluidi idrotermali.

Misure in gas del suolo

Nel periodo in esame sono state effettuate misure di concentrazione di Hg nei suoli in alcuni siti ubicati a varia quota sui fianchi dell'Etna (Figura 5). Tali misure sono state effettuate inserendo nel suolo un tubo in metallo fino ad una profondità di circa 40 cm e pompando il gas nello strumento per il tempo necessario ad ottenere un valore di concentrazione costante. A queste misure sono state accoppiate misure del flusso diffuso di CO₂ effettuate col metodo della camera di accumulo. La Figura 6 mostra la correlazione dei valori dei due parametri misurati. Nel sito TDF le misure sono state ripetute in due diverse campagne, mentre nel sito P78 sono state ripetute in tre campagne. Si osserva una possibile distinzione di comportamento tra i siti privi di evidenze di idrotermalismo (siti lungo la frattura del 1989 e P78, indicati con i pallini blu nelle figure 5 e 6) ed i siti che invece mostrano evidenze di idrotermalismo per la presenza di emissioni di vapore (sito Passopomo, con temperatura al suolo di circa 56 °C, e TDF, con temperatura al suolo di 20-30 °C). Questi ultimi (indicati con i pallini rossi nelle figure 5 e 6), oltre a mostrare valori di Hg tendenzialmente più elevati, sembrano indicare una pendenza maggiore della curva logaritmica di correlazione tra concentrazioni di Hg e flussi di CO₂.



Fig. 1 – Strumento utilizzato per le misure di concentrazione di Hg.

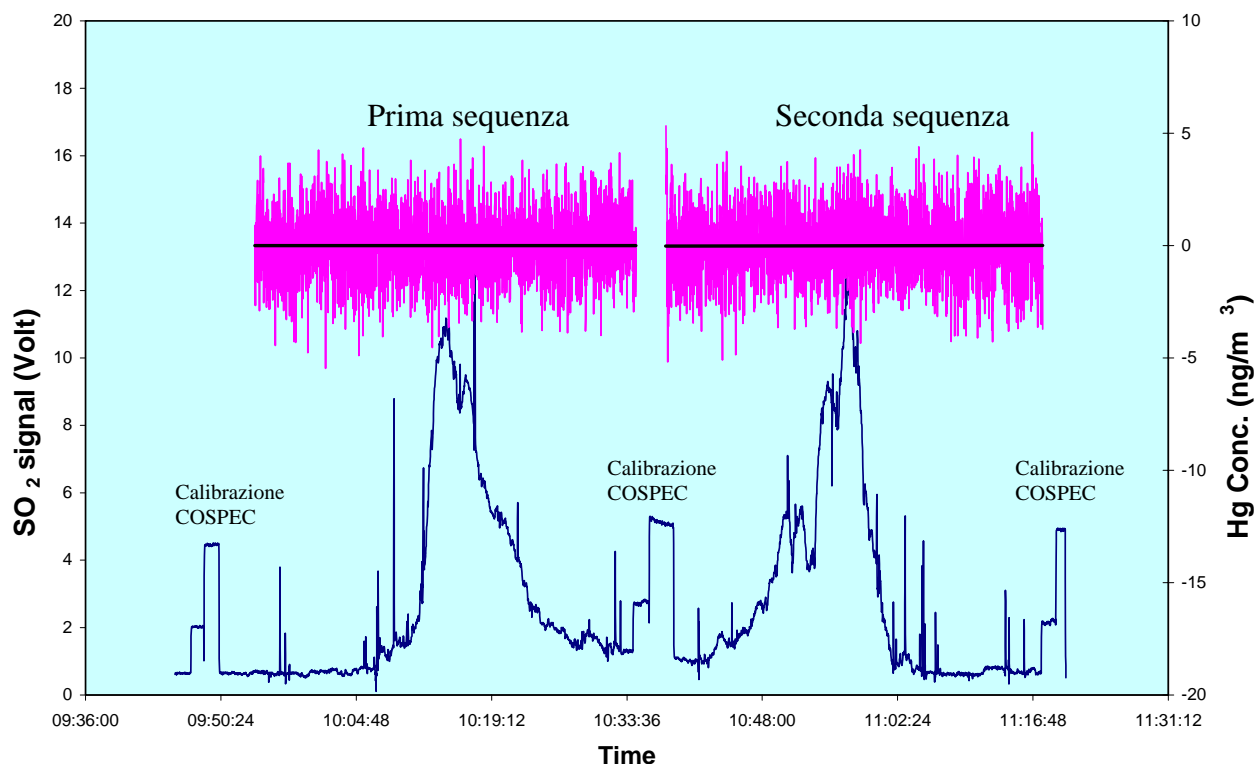


Fig. 2 - Misure combinate in continuo del segnale di SO_2 ottenuto dal COSPEC (linea blu, ordinate di sinistra) e della concentrazione di Hg (linea viola, ordinate di destra) effettuate il giorno 7 Dicembre 2005 lungo la strada da Zafferana Etna verso Linguaglossa (prima sequenza) e ritorno (seconda sequenza). I valori (gradini) di concentrazione di riferimento delle calibrazioni dello strumento COSPEC sono di 128 ppm•m (parti per milione per metro, gradino o valore più basso) e 406 ppm•m (gradino o valore più elevato).

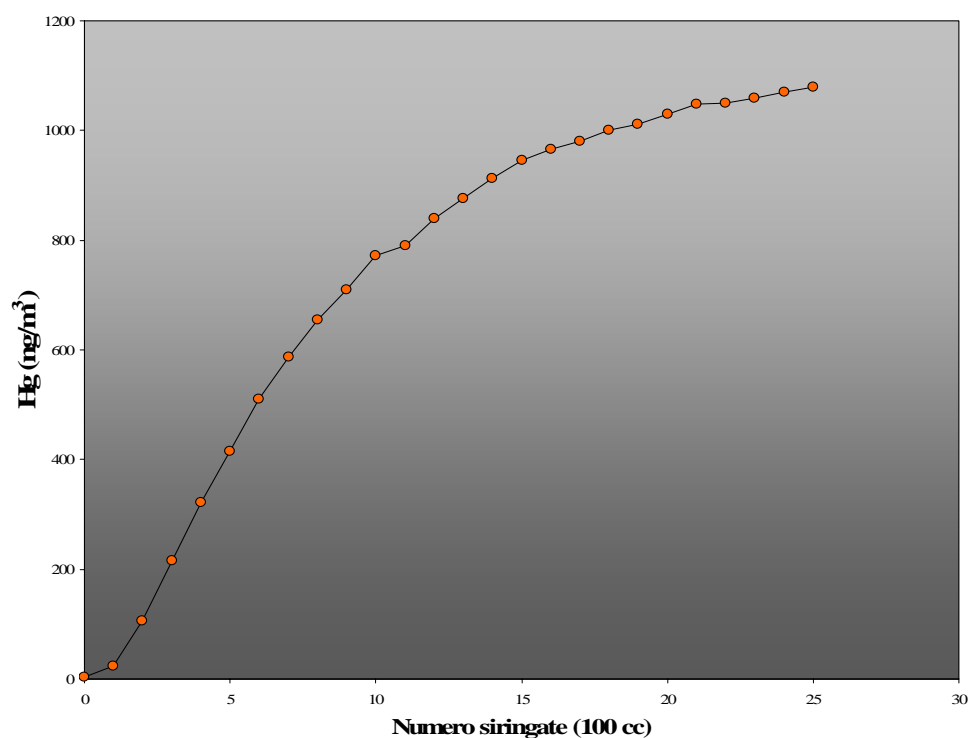


Fig. 3 –Esempio di incremento di concentrazione di Hg nello spettrometro all'aumentare del numero di siringate di gas (ciascuna pari a 100 cc) prelevato dalle polle delle salinelle.

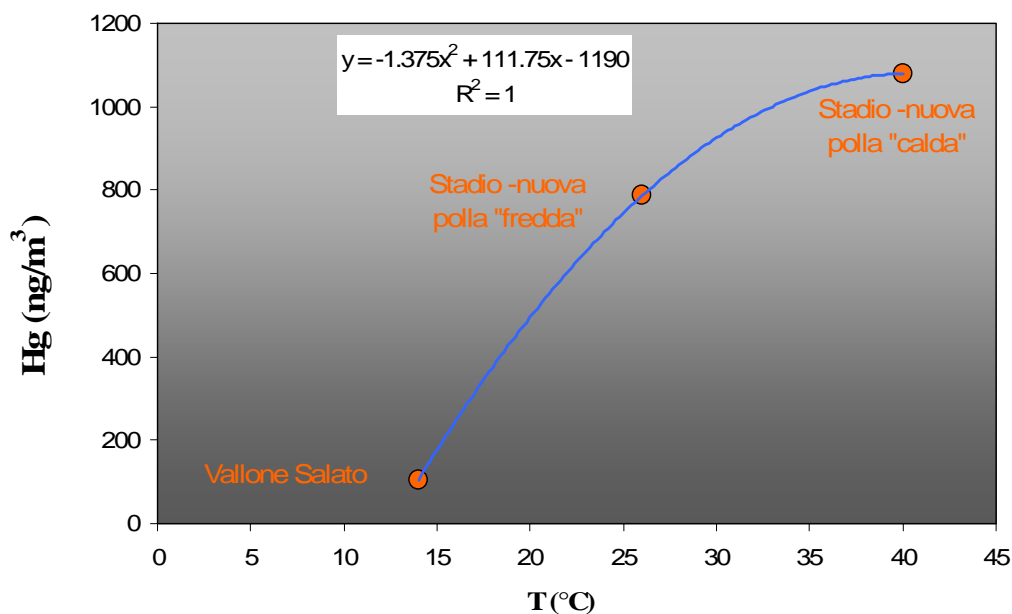


Fig. 4 – Correlazione tra le concentrazioni di Hg misurate nei gas gorgoglianti delle salinelle di Paternò e i corrispondenti valori di temperatura dell'acqua.

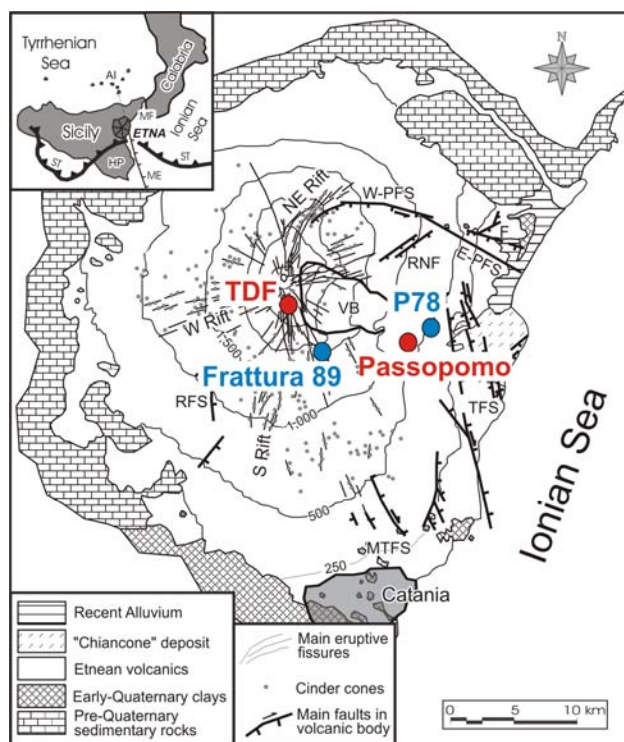


Fig. 5 – Ubicazione dei siti di misura delle concentrazioni di Hg e del flusso di CO₂ nei suoli. Nei siti TDF e P78 le misure sono state ripetute nel tempo. Mappa strutturale modificata da Neri et al (2004).

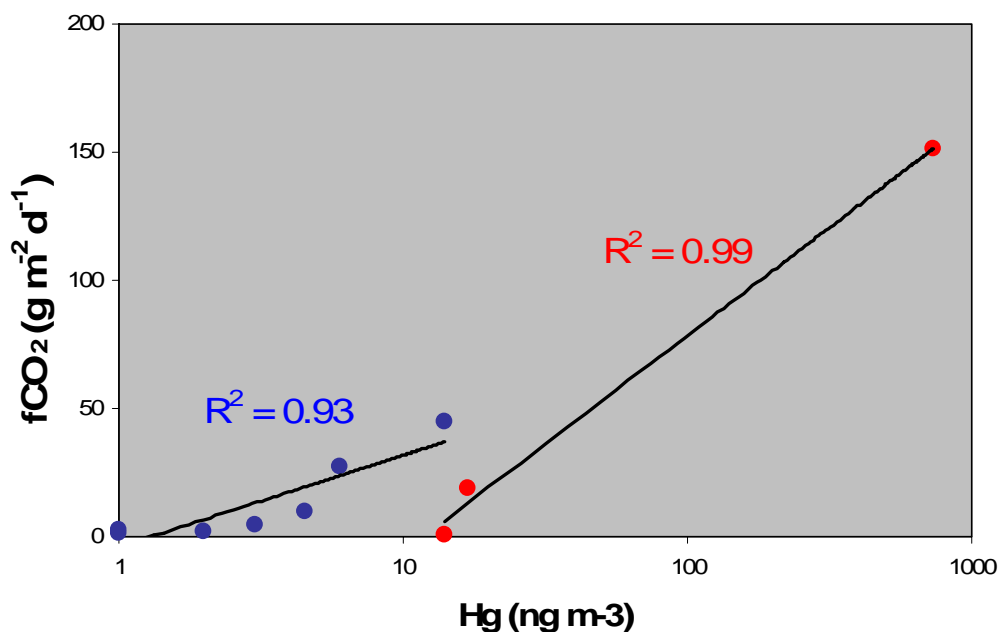


Fig. 6 – Correlazione tra le concentrazioni di Hg misurate nei gas del suolo ed i corrispondenti valori di flusso diffuso di CO₂. I pallini in blu indicano i siti di bassa temperatura (frattura 1989 e P78), mentre i pallini rossi indicano i siti di alta temperatura (Passopomo e TDF). Si noti la scala logaritmica in ascisse.

Riferimenti bibliografici

- Barnes, H.L., Seward, T.M., 1997. Geothermal systems and mercury deposits, In Geochemistry of hydrothermal ore deposits (ed. Barnes, H.L.) (Wiley and Sons, New York), pp. 699-736.
- Caltabiano T., Romano R. and Budetta G. 1994. SO₂ flux measurements at Mount Etna, Sicily. J. Geoph. Res., Vol. 99, D6: 12809-12819,
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N. 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. The Science of the Total Environment, 259, 115-121.
- Giammanco, S., Ottaviani, M., Valenza, M., Veschetti, E., Principio, E., Giammanco, G. & Pignato, S., 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily). Wat. Res., 32: 19-30.
- Giammanco, S., Ottaviani, M., Veschetti, E. & Ferrari, C. 2000. Variations in trace elements contents in Mt. Etna's groundwater due to input of magmatic fluids. Atti 7^a Riunione Internazionale "Volcan de Colima", Colima (Messico), Marzo 2000.
- Kotnik, J., Giammanco, S. 2006. Mercury in air and volcanic gases at Mt. Etna area. Abstract 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Madison Wisconsin.
- Neri, M., Acocella, V., Behncke, B., 2004. The role of the Pernicana Fault System in the spreading of Mt. Etna (Italy) during the 2002–2003 eruption. Bull. Volcanol., 66, 417-430.
- Nicholson, K., 1993. Geothermal fluids (Springer-Verlag, Berlin).
- Symonds, R.B., Reed, M.H., and Rose, W.I., 1992. Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes, Geochim. Cosmochim. Acta 56, 633-657.